

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-139933

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.Cl.

C09K 3/10
B05D 7/00
B05D 7/24
C08G 65/18
G02F 1/1339
H05B 33/04

(21)Application number : 2000-249197

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 11.08.2000

(72)Inventor : TAKAMATSU YASUSHI
NAGATA KATSURA
OTA MASAHIRO
MIZUTA YASUSHI
KIKUTA YOSHIO

(30)Priority

Priority number : 11228411 Priority date : 12.08.1999 Priority country : JP

(54) PHOTOCURING RESIN COMPOSITION FOR SEALANT AND SEALING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photocuring resin composition for sealant, capable of being cured at a low temperature, excellent in photosensitivity, rapidly curing properties and adhesion, giving high adhesive strength and resistance to moisture permeability to a cured product, giving good productivity, and capable of being suitably used for a flat panel display, such as a liquid crystal display and an electroluminescent display, to obtain a sealant containing the composition, and to provide a sealing method by using the sealant.

SOLUTION: This photocuring resin composition for sealant contains (A) a compound having an oxetane ring, (B) a cationic photopolymerization initiator, and (C) a silane coupling agent, and has a viscosity of 0.01-300 Pa.s at 25° C. The sealant containing the photocuring resin composition is used for sealing the liquid crystal display, the electroluminescent display, or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-139933

(P2001-139933A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	Z
B 0 5 D 7/00		B 0 5 D 7/00	H
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 N
			3 0 1 T
C 0 8 G 65/18		C 0 8 G 65/18	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-249197(P2000-249197)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成12年8月11日(2000.8.11)	(72) 発明者	高松 靖 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-228411	(72) 発明者	永田 桂 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内
(32) 優先日	平成11年8月12日(1999.8.12)	(74) 代理人	100067839 弁理士 柳原 成
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シール剤用光硬化型樹脂組成物およびシール方法

(57) 【要約】

【課題】 低温での硬化が可能であって、感光性、速硬化性および接着性に優れ、硬化物の接着強度および耐透湿性が高く、しかも生産性も良好であり、液晶、エレクトロルミネッセンスディスプレイ等のフラットパネルにも好適に使用できるシール剤用光硬化型樹脂組成物、シール剤、およびこれを用いるシール方法を得る。

【解決の手段】 (A) オキセタン環を有する化合物、(B) 光カチオン重合開始剤、(C) シランカップリング剤を含有し、25℃の粘度が0.01ないし300 Pa・sの範囲とするシール剤用光硬化型樹脂組成物を含むシール剤を用いて、液晶またはエレクトロルミネッセンスディスプレイ等をシールする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) オキセタン環を有する化合物、
(B) 光カチオン重合開始剤、および (C) シランカップリング剤を含有し、25℃の粘度が0.01ないし300Pa・sの範囲であるシール剤用光硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 シール剤用光硬化型樹脂組成物が、さらに (D) 微粒子無機フィラーを含有する請求項1記載のシール剤用光硬化型樹脂組成物。

【請求項3】 シール剤用光硬化型樹脂組成物が、さらに (E) エポキシ基を有する化合物を含有する請求項1または2記載のシール剤用光硬化型樹脂組成物。

【請求項4】 (A) オキセタン環を有する化合物0.1～99.8重量%、(B) 光カチオン重合開始剤0.1～10重量%、(C) シランカップリング剤0.1～30重量%、(D) 微粒子無機フィラー0～70重量%、および (E) エポキシ基を含有する化合物0～99.7重量%を含有する請求項1ないし3のいずれかに記載のシール剤用光硬化型樹脂組成物。

【請求項5】 シール剤用光硬化型樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化物の80℃95%RH条件でのフィルム透湿量が250g/(m²・24h)以下であり、ガラスに対する接着強度が4.9MPa(50kgf/cm²)以上である請求項1ないし4のいずれかに記載のシール剤用光硬化型樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の光硬化型樹脂組成物を含むシール剤。

【請求項7】 請求項1ないし5のいずれかに記載の光硬化型樹脂組成物を含むフラットパネルディスプレイ用シール剤。

【請求項8】 請求項1ないし5のいずれかに記載の光硬化型樹脂組成物を含む液晶またはエレクトロルミネッセンスディスプレイ用シール剤。

【請求項9】 請求項6に記載のシール剤を被封印物に塗布し、硬化させてシールするシール方法。

【請求項10】 請求項8に記載のシール剤を液晶またはエレクトロルミネッセンスディスプレイセルに塗布し、硬化させてシールするシール方法。

【請求項11】 請求項6に記載のシール剤の硬化物層を有する封止物。

【請求項12】 請求項8に記載のシール剤によりシールされたセルを有する液晶またはエレクトロルミネッセンスディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オキセタン環を有する化合物からなるシール剤用光硬化型樹脂組成物、およびこれを用いるフラットパネル等の物品のシール方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子、電気業界において種々の表示素子を利用したフラットパネルディスプレイの開発、製造が行われている。これらのディスプレイの多くはガラスやプラスチックなどのフラットパネルからなるセルに表示素子を封止したものである。その代表として、液晶(LC)ディスプレイ、エレクトロルミネッセンス

(EL)ディスプレイが挙げられる。液晶ディスプレイは、通常、ガラス基板2枚をシール剤により周囲をシールして張り合わせ、その中に液晶を封入する。従来、シール剤には、熱硬化型エポキシ樹脂が使用されてきた。しかし、このような熱硬化型エポキシ樹脂では150℃～180℃という高温で2時間程度加熱硬化させる必要があり、生産性が上がらないという問題があった。一方、ELディスプレイは、高輝度、高効率、高速応答性などの点で優れ、次世代のフラットパネルディスプレイとして注目を集めている。素子には、無機EL素子、有機EL素子があり、無機EL素子は時計のバックライト等で実用化されている。有機EL素子は、高輝度、高効率、高速応答性、多色化の点で無機EL素子より優れているが、耐熱性が低く、耐熱温度は60～80℃程度である。このため、有機ELディスプレイのシールにおいて、熱硬化型エポキシ樹脂では十分に加熱硬化できない問題があった。

【0003】 これらの問題を解決するため、低温速硬化が可能な光硬化型シール剤の検討が行われている。光硬化型シール剤は、大きく分け、光ラジカル硬化型シール剤と光カチオン硬化型シール剤がある。光ラジカル硬化型シール剤としては主としてアクリル系樹脂が用いられており、多様なアクリレートモノマー、オリゴマーを使用できるという利点をもっているが、耐透湿性が不十分であり、体積収縮率の低減や、接着力の更なる向上が必要とされていた。一方、光カチオン硬化型シール剤としては主としてエポキシ系樹脂が用いられており、接着性が比較的良好であるが、感光性、速硬化性、耐透湿性について更なる向上が必要とされていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、低温での硬化が可能であって、感光性、速硬化性および接着性に優れ、硬化物の接着強度および耐透湿性が高く、しかも生産性も良好であり、液晶、エレクトロルミネッセンスディスプレイ等のフラットパネルにも好適に使用できるシール剤用光硬化型樹脂組成物、シール剤、およびこれを用いるシール方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討した結果、従来のシール剤用光硬化型樹脂組成物が有していた問題点を、オキセタン環を有する化合物、光カチオン重合開始剤、およびシランカップリング剤を使用することにより解決でき、粘度を適当に制御することにより、感光性、速硬化性、接着性、耐透湿性、耐熱性が良

好なシール剤用光硬化型樹脂組成物を実現できることを見出し、この発明を完成させるに至った。

【0006】本発明は次のシール剤用光硬化型樹脂組成物、シール剤およびシール方法である。

(1) (A) オキセタン環を有する化合物、(B) 光カチオン重合開始剤、および(C) シランカップリング剤を含有し、25℃の粘度が0.01ないし300Pa・sの範囲であるシール剤用光硬化型樹脂組成物。

(2) シール剤用光硬化型樹脂組成物が、さらに(D) 微粒子無機フィラーを含有する上記(1)記載のシール剤用光硬化型樹脂組成物。

(3) シール剤用光硬化型樹脂組成物が、さらに(E) エポキシ基を有する化合物を含有する上記(1)または(2)記載のシール剤用光硬化型樹脂組成物。

(4) (A) オキセタン環を有する化合物0.1~99.8重量%、(B) 光カチオン重合開始剤0.1~10重量%、(C) シランカップリング剤0.1~30重量%、(D) 微粒子無機フィラー0~70重量%、および(E) エポキシ基を含有する化合物0~99.7重量%を含有する上記(1)ないし(3)のいずれかに記載のシール剤用光硬化型樹脂組成物。

(5) シール剤用光硬化型樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化物の80℃95%RH条件でのフィルム透湿量が250g/(m²・24h)以下であり、ガラスに対する接着強度が4.9MPa(50kgf/cm²)以上である上記(1)ないし(4)のいずれかに記載のシール剤用光硬化型樹脂組成物。

(6) 上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の光硬化型樹脂組成物を含むシール剤。

(7) 上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の光硬化型樹脂組成物を含むフラットパネルディスプレイ用シール剤。

(8) 上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の光硬化型樹脂組成物を含む液晶またはエレクトロルミネッセンスディスプレイ用シール剤。

(9) 上記(6)に記載のシール剤を被封印物に塗布し、硬化させてシールするシール方法。

(10) 上記(8)に記載のシール剤を液晶またはエレクトロルミネッセンスディスプレイセルに塗布し、硬化させてシールするシール方法。

(11) 上記(6)に記載のシール剤の硬化物層を有する封印物。

(12) 上記(8)に記載のシール剤によりシールされたセルを有する液晶またはエレクトロルミネッセンスディスプレイ。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

〔(A) オキセタン環を有する化合物〕本発明で用いるオキセタン環を有する化合物(A)は、下記式(1)で表されるオキセタン環を少なくとも1つ有する化合物で

あればいずれでも使用することができる。例えばオキセタン環を1ないし15含有する化合物が挙げられ、好ましくは1ないし10含有する化合物、特に好ましくは1ないし4含有する化合物である。

【0008】

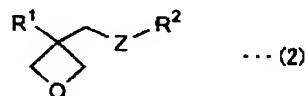
【化1】



【0009】<オキセタン環を1個有する化合物>オキセタン環を1個有する化合物としてはオキセタン環を1個有する化合物であればいずれでも用いることができるが、下記の化合物が好適に用いることができる。例えば、下記式(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0010】

【化2】



【0011】式(2)において、Zは酸素原子または硫黄原子を示す。R¹は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素原子数1~6個のアルキル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等の炭素原子数1~6個のフルオロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6~18のアリール基、フリル基またはチエニル基である。R²は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素原子数1~6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素原子数2~6個のアルケニル基；ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、エトキシベンジル基等の置換または非置換の炭素原子数7~18のアラルキル基；フェノキシメチル基、フェノキシエチル基等のアリーロキシアルキル基等のその他の芳香環を有する基；エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素原子数2~6個のアルキルカルボニル基；エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素原子数2~6個のアルコキシカルボニル基；エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等の炭素原子数2~6個のN-アルキルカルバモイル基が挙げられる。また本発明の効果を阻害しない範囲で上記以外の置換基が置換していてもよい。

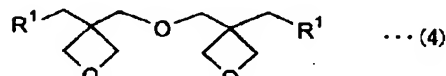
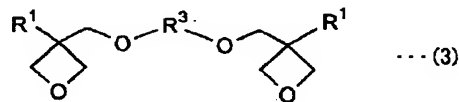
【0012】オキセタン環を1個有する化合物のより具

体的な例としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタニルエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタプロモフ

エニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が挙げられる。

【0013】<オキセタン環を2個有する化合物>2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記式(3)、(4)で示される化合物が挙げられる。

【化3】

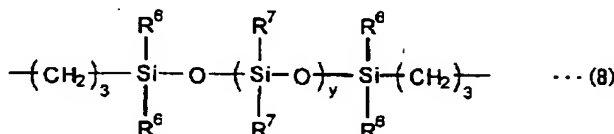
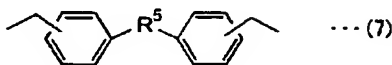
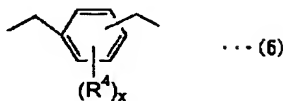


【0014】式(3)、(4)において、R¹は式(2)のR¹と同じものを示す。式(3)、(4)中のR¹は互いに同じでも異なってもよい。

【0015】式(3)において、R³は、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状あるいは分岐状の炭素原子数1~20のアルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状あるいは分枝状の炭素原子数1~120のポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状あるいは分枝状の不飽和炭素水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルバモイル基を含むアルキレン基である。また、R³は、下記式(5)~(8)で示される基から選択される多価の基でもよい。

【0016】

【化4】



【0017】式(5)、(6)において、R⁴は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4個のアルキル基、メトキシ基、エトキ

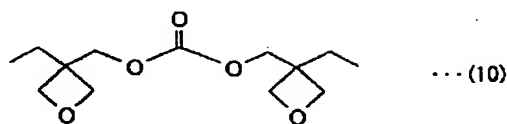
シ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素原子数1~4個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキル

カルボキシル基、カルボキシル基、または、カルバモイル基であり、Xは1～4の整数である。

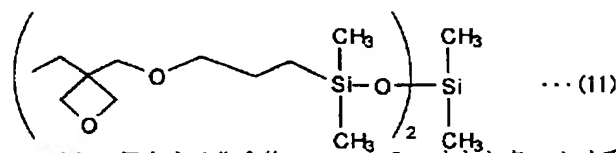
【0018】式(7)において、R⁵は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、-NH-、-SO-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-または-C(CH₃)₂-である。

【0019】式(8)において、R⁶は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基であり、yは、0～200の整数である。R⁷はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基である。またR⁷は、下記式(9)で示される基でもよい。

【0020】



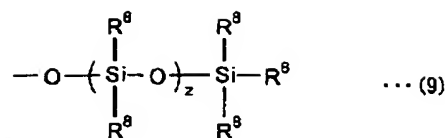
... (10)



... (11)

【0023】具体的なオキセタン環を2個有する化合物としてさらに、3，7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、1，4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ペンゼン、1，2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1，2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンチルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレンビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1，4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ブタン、1，6-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ヘキサン、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル

【化5】



... (9)

【0021】式(9)において、R⁶は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基である。zは、0～100の整数である。

【0022】具体的なオキセタン環を2個有する化合物としては下記式(10)、(11)が挙げられる。

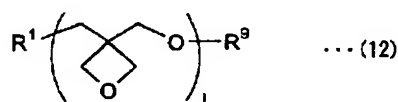
【化6】

-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールFビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が挙げられる。

【0024】<オキセタン環を3個以上有する化合物>3個以上のオキセタン環を有する化合物としては、下記式(12)で示される化合物等が挙げられる。

【0025】

【化7】



... (12)

【0026】式(12)において、R¹は式(2)のR¹と同じものを示す。式(12)中のR¹は互いに同じでも異なってもよい。R⁹は、3～10価の有機基を示し、例えば、下記式(13)～(15)で示される基等の炭素原子数1～30の分枝状または線状のアルキレン基、下記式(16)で示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基または下記式(17)または式(18)で示される線状または分枝状ポリシロキサン含有基等が挙げられる。jは、R⁹の価数に等しい3～10の整数を示す。

【0027】

【化8】

を示す。ここで式(20)中の R^8 は互いに同じでも異なってもよい。 R^{11} はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4のアルキル基または炭素原子数3~12のトリアルキルシリル基(トリアルキルシリル基中の、アルキル基は互いに同一でも異なってもよい。例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基等である)である。 R^{11} は互いに同じでも異なってもよい。 r は1~10の整数を示す。

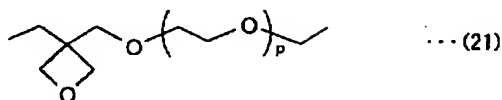
【0033】3個以上のオキセタン環を有する化合物のより具体的な例は、トリメチロールプロパントリス(3-エチルー3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールトリス(3-エチルー3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチルー3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチルー3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトール

ペンタキス(3-エチルー3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチルー3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチルー3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパントテトラキス(3-エチルー3-オキセタニルメチル)エーテル等が挙げられる。

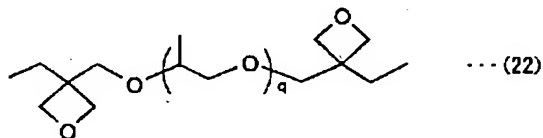
【0034】(高分子量化合物)さらに、オキセタン環を有する化合物(A)としては、上述の例以外にも、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の数平均分子量1000~5000程度の高分子量を有する化合物も挙げられる。このような例として、以下の式(21)~(23)で表される化合物が挙げられる。

【0035】

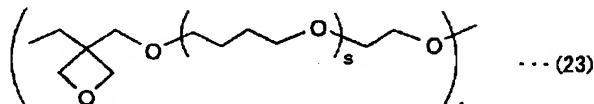
【化11】



... (21)



... (22)

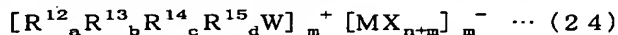


... (23)

【0036】式(21)において、 p は20~200の整数である。式(22)において、 q は15~200の整数である。式(23)において、 s は20~200の整数である。

【0037】これらのオキセタン環を有する化合物

(A)は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。オキセタン環を1個有する化合物のみを用いると、鎖状の重合体得られるが、オキセタン環を1個有する化合物とオキセタン環を2個以上有する化合物を単独であるいは組合せて用いると、架橋により3次元構造となるので、目的に応じてこれらを組合せて用いることができる。本発明ではオキセタン環を有



式(24)において、カチオンはオニウムイオンであり、 W は、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、または $N \equiv N$ であり、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、および R^{15} は同一または異なる有機基であり、 a 、 b 、 c および d はそれぞれ0~3の整数であつて、 $(a+b+c+d)$ は W の価数に等しい。 M は、ハロゲン化錯体 $[MX_{n+m}]$ の中心原子を構成する金属ま

する化合物(A)を含有することにより、感光性、速硬化性に優れる組成物が得られる。

【0038】[(B) 光カチオン重合開始剤]本発明で用いる光カチオン重合開始剤(B)は、光により、(A)成分の樹脂のカチオン重合を開始する化合物であり、このような機能を有する化合物であれば特に限定はなく、いずれでも使用することができる。光カチオン重合開始剤の好ましい例として下記式(24)で表される構造を有するオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は、光反応し、ルイス酸を放出する化合物である。

【0039】

【化12】

たはメタロイドであり、例えば、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。 X は例えば、F、Cl、Br等のハロゲン原子であり、 m はハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、 n は M の原子価である。

【0040】式(24)においてオニウムイオンの具体

例としては、ジフェニルヨードニウム、4-メトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)-フェニル]スルフィド、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニル]スルフィド、 $\eta^5-2, 4$ -(シクロペンタジェニル)[1, 2, 3, 4, 5, 6- η -(メチルエチル)ベンゼン]-鉄(1+)等が挙げられる。

【0041】式(24)において陰イオンの具体例としては、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサクロロアンチモネート等が挙げられる。これらの光カチオン重合開始剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。(B)成分は光硬化型樹脂組成物には必須な成分である。

【0042】[(C)シランカップリング剤]本発明で用いるシランカップリング剤は、一般にガラスおよび高分子物質の接着性を高めるために用いられている改質剤であるが、ガラス以外の無機および有機の基材に対する接着性をも改善するものである。このようなシランカップリング剤としては、エポキシ基、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基等の反応性基を有するシラン化合物が挙げられる。具体的には、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらの(C)成分は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。(C)成分を含有することにより接着力が向上する。

【0043】[(D)微粒子無機フィラー]本発明の樹脂組成物は微粒子無機フィラー(D)を含有することが好ましい。微粒子無機フィラーとは、一次粒子の平均径が0.005~10 μ mの無機フィラーである。具体的には、シリカ、タルク、アルミナ、雲母、炭酸カルシウム等が挙げられる。微粒子無機フィラーは、表面未処理のもの、表面処理したものともに使用できる。表面処理した微粒子無機フィラーとして、例えば、メトキシ基化、トリメチルシリル基化、オクチルシリル基化、またはシリコンオイルで表面処理した微粒子無機フィラー等が挙げられる。これらの(D)成分は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。微粒子無機フィラーは、耐透湿性、接着力、揺動性付与等に

効果がある。

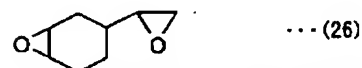
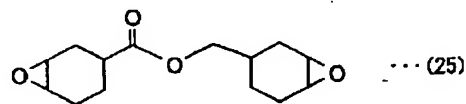
【0044】[(E)エポキシ基を有する化合物]本発明の樹脂組成物はエポキシ基を有する化合物(E)を含有することが好ましい。エポキシ基を有する化合物

(E)としては以下のものが例示できる。例えば、エポキシ基を1個有する化合物としては、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等があり、エポキシ基を2個以上有する化合物としては、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ化合物等が挙げられる。また、脂環式エポキシ基を有する化合物として、例えば、下記式(25)、

(26)で表される化合物等も挙げられる。これらの(E)成分は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。(E)成分の添加は、シーラ剤の接着性、耐熱性を改良させるのに有効である。

【0045】

【化13】



【0046】本発明のシーラ剤用光硬化型樹脂組成物は上記(A)~(C)成分を必須成分とし、(D)、

(E)成分を任意成分として含む組成物である。これら各成分の配合割合は通常、(A)成分0.1~99.8重量%、好ましくは1~93.4重量%、さらに好ましくは3~86重量%、(B)成分0.1~10重量%、好ましくは0.3~8重量%、さらに好ましくは0.5~6重量%、(C)成分0.1~30重量%、好ましくは0.3~20重量%、さらに好ましくは0.5~10重量%、(D)成分0~70重量%、好ましくは5~60重量%、さらに好ましくは10~50重量%、(E)成分0~99.7重量%、好ましくは1~93.4重量%、さらに好ましくは3~86重量%である。

【0047】[その他の成分]本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲においてその他カチオン重合性化合物、その他樹脂成分、充填剤、改質剤、安定剤等その他成分を含有させることができる。

【0048】<他のカチオン重合性化合物>他のカチオン重合性化合物としては、例えば、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チエラン化合物、チエタン化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物、エチレン性不飽和化合物、

環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせて使用してもよい。

【0049】＜他の樹脂成分＞他の樹脂成分としては、例えば、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー、アクリルゴム、シリコンゴム等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせて使用してもよい。

【0050】＜充填剤＞充填剤としては、例えば、ガラスビーズ、スチレン系ポリマー粒子、ジビニルベンゼン系ポリマー粒子、メタクリレート系ポリマー粒子、エチレン系ポリマー粒子、プロピレン系ポリマー粒子等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせて使用してもよい。

【0051】＜改質剤＞改質剤としては、例えば、重合開始助剤、老化防止剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせて使用してもよい。

【0052】〔樹脂組成物の調製〕本発明のシール剤用光硬化型樹脂組成物は、各組成物を均一に混合し、粘度が25℃において0.01~300Pa・sになるように調製する。25℃において0.01~300Pa・sの粘度範囲はフラットパネルディスプレイ等の基材への塗布作業がより効率的に実施でき、各組成の混合安定性が良い。粘度範囲は、25℃において0.1~100Pa・sであることがより好ましい。樹脂組成物の粘度は、成分の種類や配合比等を選択し、場合によってはその他の成分を添加することにより調整することができる。(A)成分および(E)成分は低分子量の場合は常温で液状であるので、このような成分中に他の固形成分を溶解または分散させるように配合すると、上記粘度に容易に調整することができる。また、粘度が高い場合は、3本ロール等を使用する常法により混練すれば良い。

【0053】〔シール剤〕本発明のシール剤はこのような樹脂組成物を含むものである。シール剤は上記樹脂組成物のみからなるものでもよく、また上記樹脂成分とともに他の成分を含んでもよい。他の成分としては例えばスペーサとして用いる有機または無機の粒状物などがあげられる。

【0054】〔シール方法〕本発明のシール方法は、上記のような樹脂組成物を含むシール剤を被封印物に塗布し、光を照射して硬化させることによりシールして封印物を得る。被封印物としては、液晶、エレクトロルミネッセンスディスプレイ等のフラットパネルからなるセル

が代表的なものとして挙げられるが、CCD等の半導体素子を収納するケースとリッドからなる半導体装置、その他気密状態にシールして湿気の透過を防止する構造のものが含まれる。

【0055】シール剤のディスプレイ基材等の部材への塗布方法は、均一にシール剤が塗布できれば塗布方法に制限はない。例えばスクリーン印刷やディスペンサーを用いて塗布する方法等公知の方法により実施すればよい。ディスプレイセルの場合、ディスプレイ基材間にディスプレイ素子を封入するように、基材間にシール剤を介在させて貼り合わせ、光を照射することにより、シール剤を低温にて硬化させてディスプレイセルを形成する。ここで使用できる光源としては、所定の作業時間内で硬化させることができるものであればいずれでも良い。通常、紫外線光、可視光の範囲の光が照射できる光源を用いる。より具体的には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド灯等が挙げられる。また、通常、照射光量は、照射光量が過少である場合には、樹脂組成物の未硬化部が残存しない範囲または、接着不良が発生しない範囲で適宜選定できるが、通常500~3000mJ/cm²である。照射量の上限は特にはないが過多である場合には不要なエネルギーを浪費し生産性が低下するので好ましくない。

【0056】被封印物に、上記シール剤を塗布し、光照射により樹脂組成物を硬化させることにより、シール剤は硬化物となり、被封印物はシールされて封印物が得られる。こうして得られる封印物としては、例えば被封印物が液晶またはエレクトロルミネッセンス等のセルである場合には、それらのディスプレイ装置が得られ、またCCD等の半導体装置の場合も、同様にシールされた半導体装置が得られる。

【0057】〔硬化物の物性値〕樹脂組成物の硬化物の物性は次のようにして測定することができる。

(フィルム透湿量) JIS Z0208に準じて光硬化させた樹脂組成物フィルム(厚み100μm)の透湿量を測定する。

(接着強度) 接着強度は、2枚のガラス板間に樹脂組成物(厚み100μm)をはさみ、光照射し、接着させ、これら2枚のガラス板を引き剥がすときの接着強度を引っ張り速度は2mm/minで測定する。

【0058】本発明のシール剤用光硬化型樹脂組成物は、その硬化物の80℃95%RH条件でのフィルム透湿量が250g/(m²・24h)以下であり、ガラスに対する接着強度が4.9MPa(50kgf/cm²)以上である。これらの条件を満足する光硬化型樹脂組成物は、耐透湿性、接着性のバランスがとれ、シール剤として好適である。通常、これらの条件を共に満足することは難しいが、本発明のシール剤用光硬化型樹脂組成物を使用することにより可能になる。

【0059】

【発明の効果】以上の通り、本発明によればオキセタン環を有する化合物、光カチオン重合開始剤、およびシランカップリング剤を使用し、粘度を制御することにより、低温での硬化が可能であって、感光性、速硬化性および接着性に優れ、硬化物の接着強度および耐透湿性が高く、しかも生産性も良好であり、液晶、エレクトロルミネッセンスディスプレイ等のフラットパネルにも好適に使用できるシール剤用光硬化型樹脂組成物、シール剤、およびこれを用いるシール方法が得られる。

【0060】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0061】＜測定法＞得られた樹脂組成物および硬化物について以下の評価を行った。

（粘度）粘度樹脂組成物の粘度を25℃で回転円錐一円盤粘度計によって測定した。

（硬化性）硬化性は、ガラス板に樹脂組成物を膜厚100μmで塗布し、光照射後の塗膜の硬化状態を指触によ

り評価した。

○：硬化、△：一部硬化、×：未硬化
（接着強度）上述の方法で測定した。

（フィルム透湿量）上述の方法で測定した。

【0062】＜原材料＞

（オキセタン環を有する化合物（A））

オキセタンa-1：1,4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン

オキセタンa-2：3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン

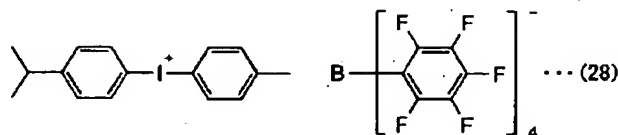
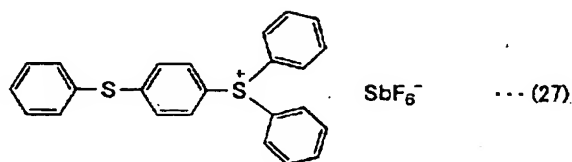
（光カチオン重合開始剤（B））

光カチオン重合開始剤b-1：式（27）で表される化合物。

【0063】光カチオン重合開始剤b-2：式（28）で表される化合物。

【0064】

【化14】



【0065】（シランカップリング剤（C））

シランカップリング剤c-1：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（微粒子無機フィラー（D））

微粒子シリカd-1：1次粒子の平均径が1μmの表面未処理、微粒子タルク。

微粒子シリカd-2：1次粒子の平均径が12nmの表面未処理、微粒子シリカ。（エポキシ基を有する化合物（E））

エポキシ化合物e-1：ビスフェノールFジグリシジルエーテル

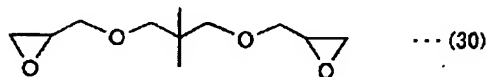
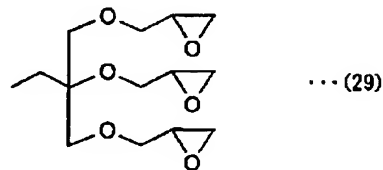
エポキシ化合物e-2：式（29）で表される化合物。

エポキシ化合物e-3：式（30）で表される化合物。

エポキシ化合物e-4：式（25）で表される化合物。

【0066】

【化15】



【0067】＜実施例1＞

（樹脂組成物の調製）表1に示す配合処方により、オキセタン環を有する化合物（A）成分としてオキセタンa-1（1,4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン）を94重量部、光カチオン重合開始剤（B）成分として光カチオン重合開始剤b-1（式（27））を3重量部、シランカップリング剤（C）成分としてシランカップリング剤c-1（γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）を3重量部配合し、1時間攪拌することにより、透明な液状の樹脂組成物を得た。

(光硬化) 2枚のガラス板 (JIS R-3202) 間に上記樹脂組成物 (厚み 100 μm) を挟み、メタルハライドランプで 3000 mJ/cm^2 の光照射を行って硬化させ、硬化性ならびに硬化物の物性を評価した。その結果を表 2 に示す。

【0068】 <実施例 2~8> 表 1 に示す組成の成分を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を調製し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0069】

【表 1】

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) 成分 オキセタン a-1	35	35	45	63	70	63	70	94
(A) 成分 オキセタン a-2				10		21	24	
(B) 成分 光カチオン重合開始剤 b-1	3		3	3	3	3	3	3
(B) 成分 光カチオン重合開始剤 b-2		3						
(C) 成分 シラップ リンク 剤 c-1	3	3	3	3	3	3	3	3
(D) 成分 微粒子タルク d-1	30	30						
(D) 成分 微粒子シリカ d-2			10	10		10		
(E) 成分 エポキシ化合物 e-1	29	29	39					
(E) 成分 エポキシ化合物 e-2				11	24			

【0070】

【表 2】

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	60000	60000	50000	2500	150	2000	107	134
硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○
接着強度 (MPa)	24.0	20.6	22.5	24.0	22.6	14.5	11.8	8.7
フィルム透湿量 40°C90%RH ($\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})$)	5	5	5	18	24	19	23	20
フィルム透湿量 80°C95%RH ($\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})$)	99	90	101	150	200	170	190	180

【0071】 <比較例 1~8> 表 3 に示す組成の成分を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を調製し、評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0072】

【表 3】

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) 成分 オキセタン a-1	97							
(B) 成分 光カチオン重合開 始剤 b-1	3	3	3	3	3	3	3	3
(B) 成分 光カチオン重合開 始剤 b-2								
(C) 成分 シランカップリング剤 c-1		3	3	3	3	3	3	3
(D) 成分 微粒子タルク d-1						30	30	30
(E) 成分 エポキシ化合物 e-1		94				64		
(E) 成分 エポキシ化合物 e-2			94		30		64	
(E) 成分 エポキシ化合物 e-3				94				
(E) 成分 エポキシ化合物 e-4					64			64

【0073】

【表4】

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
粘度 (mPa・s)	137	3000	150	12	330	60000	60000	50000
硬化性	○	○	○	×	○	○	○	○
接着強度 (MPa)	4.5	4.9	18.2	—	5.7	3.3	3.5	4.4
フィルム透湿量 40°C90%RH (g/(m ² ・24h))	19	26	56	—	25	23	46	23
フィルム透湿量 80°C95%RH (g/(m ² ・24h))	170	300	800	—	380	270	650	330

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

G 0 2 F 1/1339

5 0 5

G 0 2 F 1/1339

5 0 5

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

(72) 発明者 太田 正博

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三井化学株式会社内

(72) 発明者 水田 康司

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 菊田 佳男

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内